



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08L 69/00, C08K 5/521, 5/15	A1	(11) 国際公開番号 WO96/37555 (43) 国際公開日 1996年11月28日(28.11.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01376 (22) 国際出願日 1996年5月24日(24.05.96) (30) 優先権データ 特願平7/152715 1995年5月26日(26.05.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小山 央(KOYAMA, Tadashi)[JP/JP] 〒560 大阪府豊中市東泉丘3丁目3-20-302 Osaka, (JP) 最上健二(MOGAMI, Kenji)[JP/JP] 〒566 大阪府摂津市烏飼西5-5-31-102 Osaka, (JP) 浅田正博(ASADA, Masahiro)[JP/JP] 〒654-01 兵庫県神戸市須磨区横尾8丁目1-1 45-102 Hyogo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 伊丹健次(ITAMI, Kenji) 〒530 大阪府大阪市北区西天満3丁目2番4号 大三ビル Osaka, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION (54) 発明の名称 難燃性樹脂組成物 (57) Abstract <p>A flame-retardant resin composition which comprises 100 parts (by weight, the same applies hereinafter) of a resin comprising (A) a polycarbonate resin having a viscosity-average molecular weight of 16000 to 29000 and (B) a polyalkylene terephthalate resin at a weight ratio of 75/25 to 90/10, (C) 1 to 10 parts of a copolymer comprising a rubbery polymer and at least one monomer selected from the group consisting of aromatic vinyl monomers, vinyl cyanate monomers, acrylic acid, acrylic esters, methacrylic acid, methacrylic esters and maleimide monomers, (D) 2 to 10 parts of an organophosphorus flame retardant, (E) 0.05 to 2 parts of a fluororesin and (F) 0.01 to 10 parts of a halogen-free epoxy compound. The composition does not contain any halogen atom, exhibits excellent flame retardance, impact resistance, heat resistance, moldability, chemical resistance and heat discoloration resistance at a well-balanced state and is suppressed in the problem of silver streaking.</p>		

(57) 要約

(A) 粘度平均分子量が16000~29000のポリカーボネート樹脂と(B) ポリアルキレンテレフタレート樹脂からなり、(A) / (B) の重量比が75/25~90/10である樹脂100部(重量部、以下同じ)に対し、(C) ゴム質重合体と、芳香族ビニル単量体、シアニ化ビニル単量体、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル及びマレイミド系単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる共重合体1~10部、(D) 有機リン系難燃剤2~10部、(E) フッ素系樹脂0.05~2部、(F) ハロゲン非含有エポキシ化合物0.01~10部からなる。ノンハロゲンで優れた難燃性、耐衝撃性、耐熱性、成形性、耐薬品性、耐熱変色性をバランス良く備えるとともに、シルバー発生の問題が改善される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GB	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	HR	クロアチア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MG	マダガスカル	SS	スワジランド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MK	マケドニア共和国	SZ	スワジランド
CA	カナダ	IL	イスラエル		マリ	TG	トーゴ
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	ML	マリ	TH	タイ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	JP	日本	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MW	モザンビーク	TR	トルコ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CZ	チェッコ共和国			NO	ノルウェー	US	アメリカ合衆国
				NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
						VN	ベトナム

明 細 書

難燃性樹脂組成物

技術分野

本発明は、ノンハロゲンでかつ優れた難燃性、耐衝撃性、耐熱性、成形性等の物性を維持しつつ、更に高度な耐薬品性、耐熱変色性の付与とシルバー発生の改善を同時に達成した難燃性樹脂組成物に関する。

背景技術

成形品の中でもOA分野に使用される電気・電子部品においては、用途によって難燃性でかつ優れた耐衝撃性や耐熱性などの物性を兼ね備えた樹脂組成物が要求される。例えば、耐衝撃性では40 Kg・cm/cm以上のノッチ付きのアイゾット衝撃強度、耐熱性では100℃以上のHDT（熱変形温度）、更にこれらに加えて優れた耐薬品性、成形性などを満足するものが求められている。上記のような樹脂組成物としては、ポリカーボネート系樹脂やABS樹脂などが広く使用されている。

近年、特に電気・電子部品の用途においては、火災に対する安全性を確保するため、使用する樹脂に対し、UL-94（米国アンダーライターズラボラトリー規格）V-0に適合するような高度な難燃性が要求される例が多く、このため種々の難燃剤が開発検討されている。

このような高度な難燃性を樹脂組成物に付与する場合、一般的に、難燃剤としてハロゲン系化合物が、必要に応じ三酸化アンチモンなどの難燃助剤と併用されている。しかしながら、ハロゲン系化合物は難燃化の効果は大きいものの、樹脂加工時にハロゲン系化合物の分解によって生成した遊離ハロゲンガスやハロゲン化合物がコンパウンド用押出機のシ

リンダーや金型表面などを腐食させたり、また電気・電子部品においては金属部品を腐食させ、接点不良や導通不良などのトラブルの原因となる。さらに、ハロゲン系化合物の分解によって生成するガスのなかには、極めて少量ながら毒性のあるものが含まれている。このため、ハロゲン系化合物を全く含有しない難燃性樹脂組成物の開発が望まれている。

このような難燃剤の1つとしてリン系化合物の使用が種々検討されている。しかしながら、一般的にリン系化合物の難燃化効果は、ハロゲン系化合物に比べて低いため、高度な難燃性を得ようとする多量に配合する必要がある。この場合、耐衝撃性、耐熱性等の物性が低下し、難燃性との両立が極めて困難になるという問題がある。

上記のような課題を解決しようと種々の検討がなされており、例えば特開平6-192553号公報や特願平6-242055号公報には、それぞれポリカーボネート樹脂、ポリアルキレンテレフタレート樹脂、グラフト共重合体、リン系化合物、フッ素系樹脂を配合した樹脂組成物やそれらの配合剤量等を限定した樹脂組成物が開示されている。

しかし乍ら、これらリン系難燃剤を配合した樹脂組成物は、その特有の現象として、ハロゲン系難燃剤を配合した樹脂組成物に比べると、樹脂加工時のリン系難燃剤の分解等が原因となって、得られた成形品が黄変したり、成形品表面にシルバーが発生したりする問題がある。特に黄変に関しては、得られた成形品を高温条件下で使用した際にその黄変度が更に増すなどの問題がある。

また、要求される物性のなかでも特に耐薬品性に関しては、近年における電気部品分野での製品用途の拡大にともない、更に高度な耐薬品性が要求される場合が多々ある。

上記のような課題を解決しようと種々の検討がなされており、リン系難燃剤処方の耐熱変色性改善に関しては、例えば特開平5-9371

号公報、特開平 6-207088 号公報にはポリカーボネート樹脂に対し、特定の有機リン酸ジエステル及び有機リン酸ジエステルのアルカリ金属塩を配合した難燃性樹脂組成物が開示されている。この方法は、樹脂組成物が射出成形機内で滞留した際の変色に対しては効果が認められるものの、使用されている有機リン酸エステル及び有機リン酸エステルのアルカリ金属塩はポリカーボネート樹脂の熱分解反応を促進するためシルバーの発生を促進する。また、特開平 6-228426 号公報、特開平 5-1079 号公報及び特開平 5-92986 号公報には、リン系難燃剤として特定のリン酸エステルを用いることにより成形品の変色を改善する方法が開示されているが、必ずしも十分な効果が得られない場合や、また耐薬品性及びシルバー発生の改善には至らない場合がある。

また、リン系難燃剤処方耐熱変色性とシルバー発生の同時改善に関しては、特開平 6-145508 号公報に有機リン系化合物とメラミンシアヌレートとをポリアミド樹脂に添加する方法が開示されている。しかし乍ら、メラミンシアヌレートは燃焼時にポリカーボネート系樹脂の発泡を促進し、その結果ドリッピングを多発させるなどポリカーボネート系樹脂組成物には適用困難である。

一方、ポリカーボネート樹脂の耐薬品性を改良する方法としては、例えば特公平 5-87540 号公報ではポリカーボネート樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂からなる組成物にグラフト共重合体及び高密度ポリエチレン樹脂を配合する方法が開示されているが、難燃化処方への適用の際には高密度ポリエチレン樹脂によって難燃性が低下するという問題が生じる。また、特開平 5-21754 号公報にはハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂を用いた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の耐薬品性改善方法に関する記載があるが、耐熱変色性やシルバー発生に対する効果については言及されておらず、またハロゲン系化合物に起因する

問題点を孕んでいる。

上記のように、リン系難燃剤処方における耐熱変色性、シルバー発生に対して種々の改善方法が提案されているものの、改善効果が充分でなかったり、また適用に際し樹脂組成物が本来有する優れた物性を低下させたりするなど問題がある。このような状況下、ノンハロゲンでかつ優れた難燃性、耐衝撃性、耐熱性、成形性等の物性を有し、更に高度な耐薬品性、耐熱変色性を兼ね備え、かつシルバー発生のない樹脂組成物の開発が要望されている。

本発明は、上記問題点を解消し、ノンハロゲンでかつ優れた難燃性、耐衝撃性、耐熱性、成形性等の物性を維持しつつ、更に高度な耐薬品性、耐熱変色性の付与とシルバー発生の改善を同時に達成した難燃性樹脂組成物を提供するものである。

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに、特定の分子量のポリカーボネート樹脂、ポリアルキレンテレフタレート樹脂、特定の共重合体、有機リン系難燃剤、フッ素系樹脂及びハロゲン非含有エポキシ化合物を特定量配合することによって、上記特性を満足する難燃性樹脂組成物が得られることを見だし、本発明に到達した。

発明の開示

即ち、本発明は、下記の成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)及び(F)からなり、(A)/(B)の重量比が75/25~90/10である樹脂100重量部に対し、(C)を1~10重量部、(D)を2~10重量部、(E)を0.05~2重量部、(F)を0.01~10重量部配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物を内容とするものである。

(A) 粘度平均分子量が16000～29000のポリカーボネート樹脂、

(B) ポリアルキレンテレフタレート樹脂、

(C) ゴム質重合体と、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル及びマレイミド系単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種を構成成分として含む共重合体、

(D) 有機リン系難燃剤、

(E) フッ素系樹脂、

(F) ハロゲン非含有エポキシ化合物。

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用するポリカーボネート樹脂(A)とは、具体的に1種以上のビスフェノール化合物と、ホスゲンまたはジフェニルカーボネートのような炭酸エステルを反応させて得られるものである。

ビスフェノール化合物の具体例としては、ハイドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシフェニル、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。特に本発明にとって好ましいビスフェノール化合物は、広く市販されている2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、16000～29000であることが必要で、特に19000～25000であることが好ましい。粘度平均分子量が16000未満であると得られた成形品の耐衝撃

性と耐薬品性が低下し、また29000を超えると樹脂加工時の成形性が低下する。

本発明で使用するポリアルキレンテレフタレート樹脂(B)とは、テレフタル酸またはエステル形成能を有するその誘導体と炭素数2~10のグリコールまたはエステル形成能を有するその誘導体を反応させて得られるものである。

上記グリコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

更に、ポリアルキレンテレフタレート樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリヘキサメチレンテレフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂などが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。これらの中でも、得られる成形品の耐熱性、耐薬品性の低下が少ないなどの理由から、特にポリエチレンテレフタレート樹脂が好ましい。

ポリアルキレンテレフタレート樹脂の固有粘度は、フェノール対テトラクロロエタンが重量比で1対1である混合溶媒中、25℃測定したとき0.4~1.2dl/gであることが好ましく、特に0.6~1.0dl/gであることが好ましい。固有粘度が0.4dl/g未満では得られた成形品の耐衝撃性が低下し、1.2dl/gを超えると樹脂加工時の成形性が低下する傾向があるので好ましくない。

ポリアルキレンテレフタレート樹脂(B)の製造時の重合触媒としては、ゲルマニウム系、アンチモン系、チタン系、スズ系化合物などの通常公知の各種化合物が使用できるが、シルバー発生に対してより優れた

改善効果が得られるという理由でゲルマニウム系化合物が好ましい。これらのポリアルキレンテレフタレート樹脂(B)の製造方法に関しては特に制限はなく、溶融重合、固相重合などの通常公知の方法が用いられる。

(A)/(B)の重量比は75/25~90/10であり、特に80/20~90/10であることが好ましい。(A)/(B)の重量比が75/25未満であると得られた成形品の難燃性、耐衝撃性、耐熱性が低下し、90/10を超えると得られた成形品の耐薬品性、樹脂加工時の成形性が低下する。

本発明で使用する共重合体(C)におけるゴム質重合体としては、具体的にポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエンのランダムおよびブロック共重合体、該ブロック共重合体の水素添加物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、イソブレン-ブタジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレンのランダム及びブロック共重合体、エチレン-ブテンのランダム及びブロック共重合体、エチレンと α -オレフィン共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル、エチレン-アクリル酸ブチルなどのエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、例えばアクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体などのアクリル系弾性重合体、エチレン-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-ヘキサジエン共重合体などのエチレンとプロピレンと非共役ジエンとの共重合体、ブチレン-イソブレン共重合体などが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

特に本発明にとって好ましいゴム質重合体は、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリル酸共重合体、ブタジ

エン-アクリル酸メチル共重合体、ブタジエン-メタクリル酸共重合体、ブタジエン-メタアクリル酸メチル共重合体又はそれらの2種以上の混合物である。

共重合体(C)における芳香族ビニル単量体としては、具体的にスチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレンなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。特に本発明にとって好ましい芳香族ビニル単量体は、スチレン、 α -メチルスチレン又はそれらの混合物である。

共重合体(C)におけるシアン化ビニル単量体としては、具体的にアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。特に本発明にとって好ましいシアン化ビニル単量体はアクリロニトリルである。

共重合体(C)におけるアクリル酸エステルとしては、具体的にアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。特に本発明にとって好ましいアクリル酸エステルはアクリル酸メチルである。

共重合体(C)におけるメタクリル酸エステルとしては、具体的にメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。特に本発明にとって好ましいメタアクリル酸エステルはメタクリル酸メチルである。

共重合体(C)における、マレイミド系単量体としては、具体的にマレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。特に本発明にとって好ましいマレイミ

ド単量体はマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド又はそれらの2種以上の混合物である。

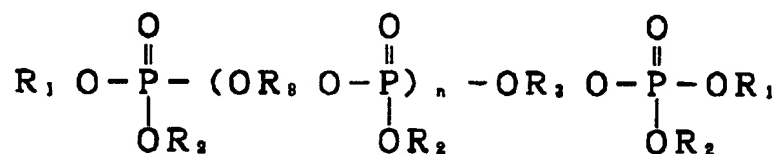
共重合体(C)におけるゴム質重合体および各単量体の組成比は特に制限はなく、用途に応じて適宜各成分が配合される。このような共重合体(C)としては、ゴム質重合体の存在下にその他の成分がグラフト共重合したグラフト共重合体などが好ましく、特に、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体)、MBS樹脂(メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体)、MB樹脂(メタクリル酸メチル-ブタジエン共重合体)が好ましい。共重合体(C)の製造方法に関しては特に制限がなく、塊状重合、溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁重合、乳化重合などの通常公知の方法が用いられる。また、別々に共重合した樹脂をブレンドすることによって共重合体(C)を得ることも可能である。

本発明で使用する共重合体(C)の添加量は、ポリカーボネート樹脂(A)とポリアルキレンテレフタレート樹脂(B)からなる樹脂100重量部に対し1~10重量部であり、特に3~7重量部であることが好ましい。共重合体(C)の添加量が1重量部未満であると得られた成形品の耐衝撃性が低下し、10重量部を超えると得られた成形品の耐熱性、難燃性が低下する。

本発明で使用する有機リン系難燃剤(D)としては、具体的にホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキシド、ホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイト、ホスフィンなどが挙げられ、さらに具体的にトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピ

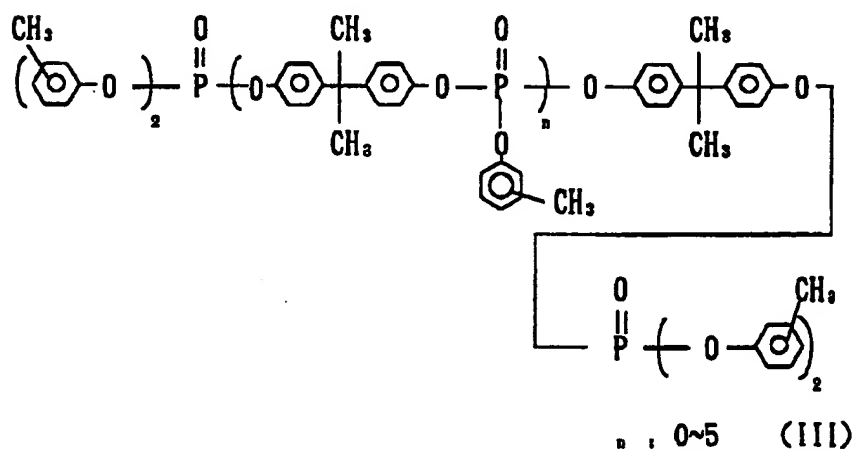
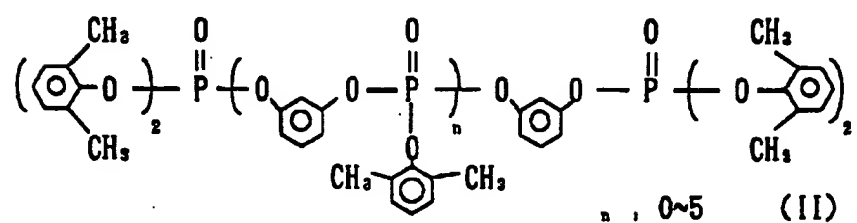
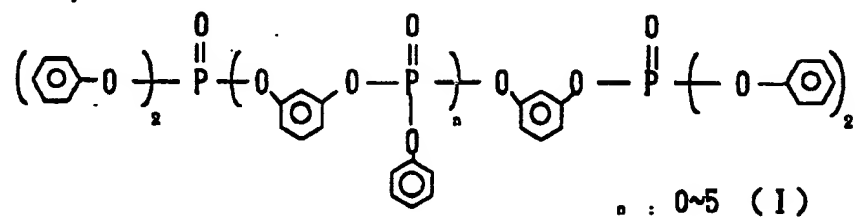
ルフェニル) ホスフェート、トリス (フェニルフェニル) ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル (2-エチルヘキシル) ホスフェート、ジ (イソプロピルフェニル) フェニルホスフェート、フェニルフェニルジクレジルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリストリデシルホスファイト、ジブチルハイドロジエンホスファイト、トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシド、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチルなどの化合物が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

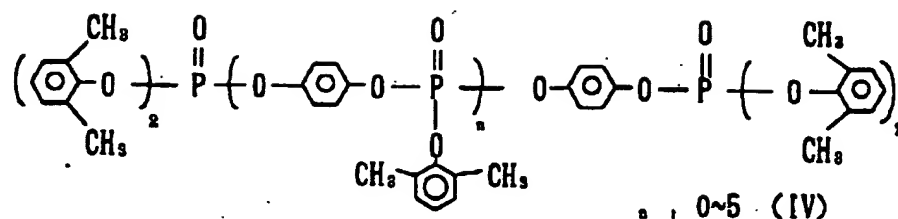
特に下記一般式



(式中、 R_1 、 R_2 は1価の芳香族基または脂肪族基、 R_3 は2価の芳香族基、 n は0～15) で表される縮合リン酸エステルが、射出成形時の金型汚染性が低い点で好ましい。これら縮合リン酸エステルの具体例としては、下記に示すレゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェート (I)、レゾルシノールビス (ジ-2, 6-キシリル) ホスフェート (II)、ビスフェノールAビス (ジクレジル) ホスフェート (III)、ハ

イドロキノンビス(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェート(IV) およびこれらの縮合物などが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。





上記有機リン系難燃剤（Ｄ）の添加量は、ポリカーボネート樹脂（Ａ）とポリアルキレンテレフタレート樹脂（Ｂ）からなる樹脂１００重量部に対し２～１０重量部であり、特に３～６重量部であることが好ましい。有機リン系難燃剤の添加量が２重量部未満であると得られた成形品の難燃性、樹脂加工時の成形性が低下し、１０重量部を超えると得られた成形品の耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性が低下する。

本発明で使用するフッ素系樹脂(E)とは、樹脂中にフッ素原子を有する樹脂である。具体的にはポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体などを挙げることができ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。また、得られた成形品の難燃性などの物性を損なわない程度で必要に応じ、上記フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用し重合して得られた共重合体を用いてもよい。フッ素系樹脂の分子量は、耐衝撃性と燃焼時の耐ドリッピング性の点から100万〜2000万であることが好ましく、特に200万〜1000万であることが更に好ましい。これらフッ素系樹脂の製造方法に関しては、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合などの通常公知の方法により得ることができるが、燃焼時の耐ドリッピング性の観点から乳化重合で製造されたフッ素系樹脂が好ましい。

上記フッ素系樹脂（E）の添加量は、ポリカーボネート樹脂（A）と

ポリアルキレンテレフタレート樹脂 (B) からなる樹脂 100 重量部に対し 0.05~2 重量部であり、特に 0.2~1 重量部が好ましい。フッ素系樹脂の添加量が 0.05 重量未満であると得られた成形品の難燃性が低下し、2 重量部を超えると得られた成形品の耐衝撃性や樹脂加工時の成形性が低下する。

本発明で使用するエポキシ化合物 (F) とは、分子内に少なくとも 1 つ以上のエポキシ基を有する、ハロゲン非含有化合物である。具体的には、N-グリシジルフタルイミド、N-グリシジルトetraヒドロフタルイミド、フェニルグリシジルエーテル、p-ブチルフェニルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、ネオヘキセンオキシド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、ビスフェノール S 型エポキシ化合物、レゾルシノール型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、オルトクレゾールノボラック型エポキシ化合物、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステルなどを挙げることができ、これらは単独又は 2 種以上組み合わせられて用いられる。

また、該エポキシ化合物のエポキシ当量は、より高い耐薬品性、耐熱変色性改良効果、シルバー発生改善効果が得られるという理由で 1000.0 以下が好ましく、1000.0 以下が更に好ましい。

上記エポキシ化合物 (F) の添加量は、ポリカーボネート樹脂 (A) とポリアルキレンテレフタレート樹脂 (B) からなる樹脂 100 重量部に対し 0.01~10 重量部であり、特に 0.05~5 重量部が好まし

い。エポキシ化合物の添加量が0.01重量部未満であると耐薬品性や耐熱変色性が低下するとともにシルバー発生を抑制することができず、10重量部を超えると得られた成形品の耐衝撃性が低下する。

これらエポキシ化合物の作用に関しては、以下のように推定される。まずリン系難燃剤を配合した樹脂組成物において、ハロゲン系難燃剤と比べ著しく成形品が黄変したりシルバーが発生したりする原因について考案すると、樹脂加工時にリン系化合物の分解によって生成するリン酸、フェノール、アルコール類等の活性種が更にポリカーボネート樹脂等の分解を著しく促進し、その結果黄変やシルバーの発生の直接的原因となる有色化合物や揮発性化合物が生成することにあると考えられる。加えて、リン系化合物の分解生成物のうちフェノール類は、それ自身異性化等の反応によって有色化合物へ変化しやすいことが知られている。また、これらの分解反応はポリマーの分子量低下を伴うため、耐薬品性の低下にも大きな影響を与えると予想される。エポキシ化合物の効果は、これら一連の分解反応において、リン系化合物の分解によって生成するリン酸、フェノール、アルコール類等と反応することで不活性化し、以後の樹脂の分解による分子量低下を極力防止するとともに有色化合物や揮発性化合物の生成を抑制することにあると考えられる。

本発明の難燃性組成物には、必要に応じてさらに他の難燃剤、難燃助剤、強化剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、結晶核剤、帯電防止剤、充填材、潤滑剤、可塑剤、他のポリマーなどの各種無機系ないし有機系化合物の1種又は2種以上を本発明の目的を損なわない程度で配合することができる。

本発明の難燃性樹脂組成物は種々の方法で製造することができ、その方法には、特に限定はないが、ポリカーボネート樹脂(A)及びポリアルキレンテレフタレート樹脂(B)のペレットやパウダーなどに残りの

成分(C)、(D)、(E)、(F)及び必要に応じ各種添加剤を添加し、2軸押出機で熔融混練する方法などにより製造できる。また、配合剤が液体である場合は、液体供給ポンプなどを用い2軸押出機に途中添加して製造することができる。

本発明の難燃性組成物は各種の成形法により種々の形態、例えば各種成形品、シート、ボトル、パイプなどに成形することができる。しかもノンハロゲンでかつ優れた難燃性、耐衝撃性、耐熱性、成形性等の物性を維持しつつ、さらに高度な耐薬品性、耐熱変色性の付与とシルバー発生の改善を同時に達成しているため、家電、OA機器部品などの射出成形品などに好適に使用される。

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

粘度平均分子量が22000で十分に乾燥したビスフェノールAのポリカーボネート樹脂(以下PCという)82.5重量部と重合触媒にゲルマニウム系化合物を用いて得られた固有粘度(フェノール対テトラクロロエタンが重量比で1対1である混合溶媒中、25℃で測定;以下同じ)が0.75dl/gで十分に乾燥したポリエチレンテレフタレート樹脂(以下PETという)17.5重量部に、MB樹脂(メタクリル酸メチル30重量%とブタジエン70重量%の共重合体)5重量部、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート(旭電化工業株式会社製アデカスタブPFR®)4.5重量部、エポキシ当量が約200のエポキシ化合物(旭電化工業株式会社製アデカスタブEP-22®)0.6重量部、乳化重合によって得たポリテトラフルオロエチレン(分子量500万)0.6重量部、安定剤〔ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト〕0.5重量

部、酸化防止剤（テトラキス・メチレン-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシナメート・メタン）0.2重量部をベント式40mmφ押出機でシリンダー温度250～270℃にて熔融混練し、ペレット化した。

得られた樹脂組成物について、下記の方法で難燃性、耐衝撃性、耐熱性、成形性、耐薬品性、耐熱変色性及びシルバー発生状況を測定又は評価した。結果を表1に示す。

難燃性：

ペレットを120℃にて5時間乾燥後、射出成形機（型締め圧35トン）を用い、シリンダー温度280℃、金型温度70℃にて試験片を作成し、得られた試験片について、UL-94V規格にしたがって厚さ1/16インチの難燃性を測定した。

耐衝撃性：

ペレットを120℃にて5時間乾燥後、射出成形機（型締め圧75トン）を用い、シリンダー温度280℃、金型温度70℃にて試験片を作成し、得られた試験片について、ASTM D-256にしたがって厚さ1/8インチ ノッチ付きのアイゾッド衝撃強度を測定した。

耐熱性：

ペレットを120℃にて5時間乾燥後、射出成形機（型締め圧75トン）を用い、シリンダー温度280℃、金型温度70℃にて試験片を作成し、得られた試験片について、ASTM D-648にしたがって厚さ1/4インチHDT（熱変形温度、荷重18.6kg/cm²）を測定した。

成形性：

ペレットを120℃にて5時間乾燥後、射出成形機（型締め圧150トン）及びゲート4mm×4mm、幅10mm、厚さ3mmのうず巻き状の金型を用い、射出圧力100kg/cm²、シリンダー温度280℃、金

型温度 70℃にて成形を行い、その流動長を測定した。

耐薬品性：

ペレットを 120℃にて 5 時間乾燥後、射出成形機（型締め圧 75 トン）を用い、シリンダー温度 280℃、金型温度 70℃にて試験片を作成し、得られた試験片について、1.0%及び 1.5% 曲げ歪みを加えてサラダ油を塗布し、24 時間後のクラック発生の有無を調べ、下記基準で評価した。

A：クラックの発生が認められない。

B：長さ 1mm 未満の小さなクラックの発生が認められる。

C：長さ 1mm 以上の大きなクラックの発生が認められる。

D：長さ 1mm 以上の大きなクラックの発生とともに試験片の破断が認められる。

耐熱変色性：

ペレットを 120℃にて 5 時間乾燥後、射出成形機（型締め圧 35 トン）を用い、シリンダー温度 280℃、金型温度 70℃にて得た色見本（80mm×50mm×2mm）の色相を目視で判断した。更に同様にして得た色見本を 140℃で 48 時間加熱処理後の色相（L、a、b）を色差計にて測定し、加熱処理にともなう色相変化を ΔE として算出した。

シルバー発生状況：

ペレットを 120℃にて 5 時間乾燥後、射出成形機（型締め圧 75 トン）を用い、シリンダー温度 300℃、金型温度 70℃にて 120mm×120mm×3mm の平板を成形し、10 ショット目の成形品におけるシルバー発生状況を下記基準で判断した。

A：10 個の成形品のいずれにもシルバーの発生が認められない。

B：10 個の成形品のうち 1 個のみにシルバーの発生が認められる。

C : 10 個の成形品のうち 2 個以上にシルバーの発生が認められる。

D : 10 個の成形品のいずれにもシルバーの発生が認められる。

実施例 2

実施例 1 において、粘度平均分子量が 22000 の PC に代えて粘度平均分子量が 19000 の PC を使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 において、PC の使用量を 72.5 重量部から 78.0 重量部に、PET の使用量を 17.5 重量部から 22.0 重量部にそれぞれ変更した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 1 に示す。

実施例 4

実施例 1 において、レゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェートの使用量を 4.5 重量部から 6.0 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 1 に示す。

実施例 5

実施例 1 において、レゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェート 4.5 重量部に代えて、ビスフェノール A ビス (ジクレジル) ホスフェート (アクゾカシマ製ホスフレックス 580®) 5.3 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 1 に示す。

実施例 6

実施例 1 において、レゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェート 4.5 重量部に代えて、レゾルシノールビス (ジー 2,6-キシリル) ホスフェート 5.8 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 1 に示す。

実施例 7

実施例 1 において、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェート 4. 5 重量部に代えて、ハイドロキノンビス（ジ-2, 6-キシリル）ホスフェート 5. 3 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 1 に示す。

実施例 8

実施例 1 において、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェートに代えて、クレジルジフェニルホスフェートを使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 1 に示す。

実施例 9

実施例 1 において、エポキシ化合物の使用量を 0. 6 重量部から 1. 5 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 1 に示す。

実施例 10

実施例 1 において、エポキシ化合物としてアデカスタブ EP-22 に代えて、油化シェルエポキシ株式会社製エピコート 1007®（エポキシ当量：約 2000）を使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 1 に示す。

【表1】

			実施例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配 合 処 方	A:PC樹脂	分子量:22000	82.5		78.0	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5
		分子量:19000		82.5								
	B:PET 樹脂	触媒:チタン系 触媒:ゾル系	17.5	17.5	22.0	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
	C:共重合体	*1 (1) (2)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	D:有機リン系難燃剤	*2 (1) (2) (3) (4) (5)	4.5	4.5	4.5	6.0	5.3	5.8	5.3	4.5	4.5	4.5
	E:ポリテトラフルオレン		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	F:イソシアナ化合物	*3 (1) (2) (3) (4)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.5	0.6
	安定剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	酸化防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	イソクト衝撃強度 (kg・cm/cm)		78	75	68	75	77	75	76	62	74	76
物 性 値	UL 94 V燃焼試験		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	HDT (°C)		107	106	103	105	107	106	106	101	105	106
	流動長 (mm)		720	800	780	750	710	700	710	830	730	690
	耐薬品性	1.0%系*24hr 1.5%系*24hr	A A	A A	A A	A A	A A	A A	A A	A A	A A	A B
	耐熱変色性	成形後 加熱後ΔE	白色 7	白色 7	白色 6	白色 8	白色 7	白色 7	白色 6	白色 9	白色 4	白色 12
	シルバー発生状況		A	A	A	A	A	A	A	A	A	B

- *1 (1): MB樹脂 (メタアクリル酸メチル-ブタジエン共重合体)
 (2): MBS樹脂 (メタアクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体)
 *2 (1): レゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェート
 (2): ビスフェノールAビス (ジクレジル) ホスフェート
 (3): レゾルシノールビス (ジ-2, 6-キシリル) ホスフェート
 (4): ハイドロキノンビス (ジ-2, 6-キシリル) ホスフェート
 (5): クレジルジフェニルホスフェート
 *3 (1): 旭電化工業株式会社製アデカスタブEP-22®
 (2): 油化シェルエポキシ株式会社製エピコート1007®
 (3): ナガセ化成工業株式会社製デナコールEX-146®
 (4): ナガセ化成工業株式会社製デナコールEX-411®

実施例 1 1

実施例 1 において、エポキシ化合物としてアデカスタブ EP-22 に代えて、ナガセ化成工業株式会社製デナコール EX-146®（エポキシ当量：約 226）を使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 2 に示す。

実施例 1 2

実施例 1 において、エポキシ化合物としてアデカスタブ EP-22 に代えて、ナガセ化成工業株式会社製デナコール EX-411®（エポキシ当量：約 231）を使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 2 に示す。

実施例 1 3

実施例 1 において、MB 樹脂に代えて MBS 樹脂（メタクリル酸メチル 8 重量%とブタジエン 70 重量%とスチレン 22 重量%の共重合体）を使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 2 に示す。

実施例 1 4

実施例 1 において、MB 樹脂の使用量を 5.0 重量部から 7.0 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 2 に示す。

実施例 1 5

実施例 1 において、ポリテトラフルオロエチレンの使用量を 0.6 重量部から 0.9 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 2 に示す。

実施例 1 6

実施例 1 において、PET 樹脂として、重合触媒にアンチモン系化合物を用いた固有粘度（フェノール対テトラクロロエタンが重量比で 1 対 1 である混合溶媒中、25℃で測定；以下同様）が 0.65 dl/g で

十分に乾燥したPET樹脂を17.5重量部使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【表 2】

			実 施 例					
			1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6
配 合 処 方	A:PC樹脂	分子量:22000 分子量:19000	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5
	B:PET 樹脂	触媒:ゲルマニウム系 触媒:アノチモン系	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
	C:共重合体	*1 (1) (2)	5.0	5.0	5.0	7.0	5.0	5.0
	D:有機リン系難燃剤	*2 (1) (2) (3) (4) (5)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	E:ポリテトラフルオロエチレン		0.6	0.6	0.6	0.6	0.9	0.6
	F:球形化合物	*3 (1) (2) (3) (4)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	安定剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	酸化防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
物 性 値	アイソッド衝撃強度 (kg・cm/cm)		70	71	73	77	78	76
	UL 94 V 燃焼試験		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	HDT (°C)		102	101	106	101	106	106
	流動長 (mm)		740	720	700	750	690	780
	耐薬品性	1.0%歪*24hr 1.5%歪*24hr	A A	A A	A A	A A	A A	A A
	耐熱変色性	成形後 加熱後ΔE	白色 8	白色 7	白色 8	白色 7	白色 10	白色 7
	シルバー発生状況		A	A	A	A	A	B

*1 (1): MB樹脂 (メタアクリル酸メチル-ブタジエン共重合体)
 (2): MBS樹脂 (メタアクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体)

- #2 (1): レゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェート
 (2): ビスフェノール A ビス (ジクレジル) ホスフェート
 (3): レゾルシノールビス (ジ-2, 6-キシリル) ホスフェート
 (4): ハイドロキノンビス (ジ-2, 6-キシリル) ホスフェート
 (5): クレジルジフェニルホスフェート
 #3 (1): 旭電化工業株式会社製アデカスタブ EP-22[®]
 (2): 油化シェルエポキシ株式会社製エピコート 1007[®]
 (3): ナガセ化成工業株式会社製デナコール EX-146[®]
 (4): ナガセ化成工業株式会社製デナコール EX-411[®]

比較例 1

実施例 1 において、エポキシ化合物を使用しない以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3 に示す。

エポキシ化合物を使用しない場合、耐薬品性、耐熱変色性が低下するとともにシルバーの発生が増大することが実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 2

実施例 1 において、レゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェートを使用しない以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3 に示す。

リン系難燃剤を使用しない場合、難燃性と成形性が低下することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 3

実施例 1 において、ポリテトラフルオロエチレンを使用しない以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3 に示す。

ポリテトラフルオロエチレンを使用しない場合、難燃性が低下することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 4

実施例 1 において、MB 樹脂を使用しない以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3 に示す。

MB 樹脂を使用しない場合、耐衝撃性が低下することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 5

実施例 1 において、粘度平均分子量が 22000 の PC に代えて粘度平均分子量が 15000 の PC を使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 3 に示す。

粘度平均分子量が 16000 未満の PC を使用した場合、耐衝撃性と耐薬品性が低下することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 6

実施例 1 において、粘度平均分子量が 22000 の PC に代えて粘度平均分子量が 30000 の PC を使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 3 に示す。

粘度平均分子量が 30000 未満の PC を使用した場合、成形性が低下することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 7

実施例 1 において、PC の使用量を 82.5 重量部から 98.0 重量部に変更し、PET の使用量を 17.5 重量部から 2.0 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 3 に示す。

PET/PC の重量比が 90/10 を超えた場合、耐薬品性と成形性が低下することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 8

実施例 1 において、PC の使用量を 82.5 重量部から 70.0 重量部に変更し、PET の使用量を 17.5 重量部から 30.0 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 3 に示す。

PET/PC の重量比が 75/25 未満の場合、耐衝撃性、難燃性、耐熱性が低下することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 9

実施例 1 において、MB 樹脂の使用量を 5.0 重量部から 12.0 重

量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 3 に示す。

MB 樹脂の使用量が 10 重量部を超える場合、難燃性、耐熱性、耐薬品性が低下することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 10

実施例 1 において、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェートの使用量を 4.5 重量部から 12.0 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 3 に示す。

リン系難燃剤の使用量が 10 重量部を超える場合、耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性が低下することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

LXJ

			比較例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配合処方	A:PC樹脂	分子量:22000	82.5	82.5	82.5	82.5			98.0	70.0	82.5	82.5
		分子量:15000					82.5					
		分子量:30000						82.5				
	B:PET樹脂		17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	2.0	30.0	17.5	17.5
	C:共重合体	#1 (1)	5.0	5.0	5.0		5.0	5.0	5.0	5.0	12.0	5.0
		(2)										
	有機窒素系難燃剤 #2											
	三酸化アンチモン											
	D:有機シロキサン系難燃剤	#3(1)	4.5		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	12.0
		(2)										
		(3)										
		(4)										
		(5)										
		(6)										
	E:ポリブチルメタクリレート		0.6	0.6		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	F:イソシアナート化合物 #4			0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	安定剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	酸化防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
物性値	アイソッド衝撃強度 (kg・cm/cm)		50	72	77	10	9	79	80	10	78	7
	UL 94 V燃焼試験		V-0	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-2	V-0
	HDT (°C)		103	120	107	110	104	108	112	95	92	95
	流動長 (mm)		760	580	750	620	850	490	480	840	810	870
	耐薬品性	1.0%歪+24hr	A	A	A	A	A	A	D	A	D	D
		1.5%歪+24hr	D	A	A	A	C	A	D	A	D	D
	耐熱変色性	成形後	黄色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色
		加熱後ΔE	41	9	8	7	10	7	8	6	11	12
	シルバー発生状況		D	A	A	A	A	A	A	A	A	B

- #1 (1): MB樹脂 (メタアクリル酸メチル-ブタジエン共重合体)
 (2): MBS樹脂 (メタアクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体)

#2 臭素化ポリスチレン樹脂

- #3 (1): レゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェート
 (2): ビスフェノールAビス (ジクレジル) ホスフェート
 (3): レゾルシノールビス (ジ-2,6-キシリル) ホスフェート
 (4): クレジルジフェニルホスフェート
 (5): リン酸ジエステル
 (6): リン酸ジエステルのカリウム塩

#4 旭電化工業株式会社製アデカスタブEP-22®

比較例 1 1

実施例 1 において、ポリテトラフルオロエチレンの使用量を 0.6 重量部から 2.5 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 4 に示す。

ポリテトラフルオロエチレンの使用量が 2 重量部を超える場合、耐衝撃性、成形性が低下することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 1 2

実施例 1 において、エポキシ化合物の使用量を 0.6 重量部から 12.0 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 4 に示す。

エポキシ化合物の使用量が 10 重量部を超える場合、耐衝撃性、耐薬品性が低下することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

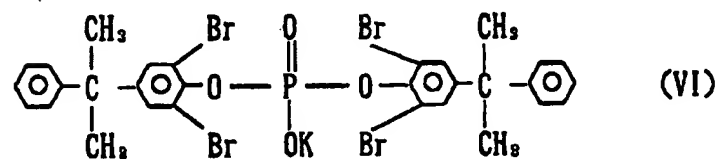
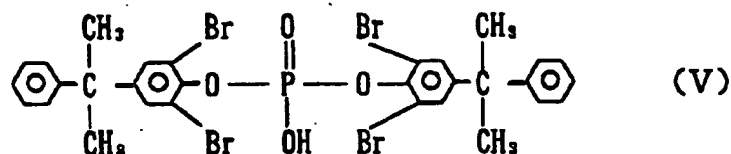
比較例 1 3

実施例 1 において、エポキシ化合物を使用せずに、PC の使用量を 82.5 重量部から 94.0 重量部に、PET の使用量を 17.5 重量部から 6.0 重量部に、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェートの使用量を 4.5 重量部から 15.0 重量部に、ポリテトラフルオロエチレンの使用量を 0.6 重量部から 5.0 重量部に変更し、MB 樹脂の代わりに MBS 樹脂を 6.0 重量部使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 4 に示す。

PET に対する PC の重量比が 90/10 を超え、有機リン系難燃剤の使用量が 10 重量部を超え、ポリテトラフルオロエチレンの使用量が 2 重量部を超え、エポキシ化合物を使用しない場合、耐熱性、成形性、耐薬品性、耐熱変色性が低下するとともにシルバー発生が増大することが実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 1 4

実施例 1 において、エポキシ化合物を使用せずに、下記構造式 (V)、(VI) で示されるリン酸ジエステル及びリン酸ジエステルのカリウム塩をそれぞれ 0.1 重量部使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 4 に示す。



エポキシ化合物を使用せずに、リン酸ジエステル及びリン酸ジエステルのカリウム塩を使用した場合に耐薬品性、耐熱変色性が低下するとともにシルバー発生が増大することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 1 5

実施例 1 において、エポキシ化合物の使用せずに、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェートの代わりにビスフェノール A (ジクレジル)ホスフェートを 10.0 重量部、クレジルジフェニルホスフェートを 5.0 重量部使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 4 に示す。

エポキシ化合物を使用せずに、有機リン系難燃剤の使用量が 10 重量部を超える場合、耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性、耐熱変色性が低下するとともにシルバー発生が増大することが、実施例 1 との比較によって明

らかである。

比較例 16

実施例 1 において、エポキシ化合物の使用せずに、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェートの代わりにレジルシノールビス（ジ-2,6-キリシル）ホスフェートを使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 4 に示す。

エポキシ化合物を使用しない場合、耐薬品性、耐熱変色性が低下するとともにシルバー発生が増大することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 17

実施例 1 において、エポキシ化合物とレゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェートを使用せずに、臭素化ポリスチレン樹脂（日産フェロ株式会社製パイロチェック 68PB®）を 12.0 重量部使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 4 に示す。

エポキシ化合物を使用せずに、有機臭素系難燃剤を使用した場合に、耐薬品性、耐熱変色性における耐加熱後色相変化が低下するとともにシルバー発生が増大することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

比較例 18

実施例 1 において、エポキシ化合物とレゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェートを使用せずに、臭素化ポリスチレン樹脂（日産フェロ株式会社製パイロチェック 68PB®）を 8.0 重量部、三酸化アンチモンを 3.0 重量部使用した以外は実施例 1 と同様にして実施した。結果を表 4 に示す。

エポキシ化合物を使用せずに、有機臭素系難燃剤と三酸化アンチモンを使用した場合に、耐薬品性、耐熱変色性における耐加熱後色相変化が低下するとともにシルバー発生が増大することが、実施例 1 との比較によって明らかである。

【表4】

			比 較 例							
			1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8
配 合 処 方	A:PC樹脂	分子量:22000	82.5	82.5	94.0	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5
		分子量:15000								
		分子量:30000								
	B:PBT 樹脂		17.5	17.5	6.0	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
	C:共重合体 #1		(1)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
			(2)		6.0					
	有機窒素系難燃剤 #2								12.0	8.0
	三酸化アンチモン									3.0
	D:有機リン系難燃剤 #3	(1)	4.5	4.5	15.0	4.5				
		(2)					10.0			
		(3)						4.5		
		(4)					5.0			
		(5)				0.1				
		(6)				0.1				
	E:ポリテトラフルオレン		2.5	0.6	5.0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	F:イソシアナ化合物 #4		0.6	12.0						
	安定剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	酸化防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
物 性 値	7470F衝撃強度 (kg・cm/cm)		12	10	50	60	6	58	70	75
	UL 94 V燃焼試験		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	HDT (°C)		104	101	93	103	96	104	120	124
	流動長 (mm)		390	780	420	800	900	740	750	780
	耐薬品性	1.0%至+24hr	A	A	D	B	D	A	A	A
		1.5%至+24hr	A	C	D	D	D	D	D	D
	耐熱変色性	成形後	白色	白色	黄色	黄色	黄色	黄色	白色	白色
		加熱後ΔE	10	9	42	39	38	37	22	23
	シルバー発生状況		A	A	D	D	D	D	C	C

*1 (1): MB樹脂 (メタアクリル酸メチルブタジエン共重合体)

(2): MBS樹脂 (メタアクリル酸メチルブタジエンスチレン共重合体)

*2 臭素化ポリスチレン樹脂

*3 (1): レゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェート

(2): ビスフェノールAビス (ジクレジル) ホスフェート

(3): レゾルシノールビス (ジ-2, 6-キシリル) ホスフェート

(4): クレジルジフェニルホスフェート

(5): リン酸ジエステル

(6): リン酸ジエステルのカリウム塩

*4 旭電化工業株式会社製アデカスタブEP-22®

産業上の利用可能性

叙上のとおり、本発明の難燃性組成物は、ノンハロゲンでかつ優れた難燃性、耐衝撃性、耐熱性、成形性等の物性を維持しつつ、更に高度な耐薬品性、耐熱変色性の付与とシルバー発生の改善を同時に達成しているため、家電、OA機器部品などの射出成形品などに好適に使用される。

請 求 の 範 囲

1. 下記の成分 (A)、(B)、(C)、(D)、(E) 及び (F) からなり、(A) / (B) の重量比が 75 / 25 ~ 90 / 10 である樹脂 100 重量部に対し、(C) を 1 ~ 10 重量部、(D) を 2 ~ 10 重量部、(E) を 0.05 ~ 2 重量部、(F) を 0.01 ~ 10 重量部配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

(A) 粘度平均分子量が 16000 ~ 29000 のポリカーボネート樹脂、

(B) ポリアルキレンテレフタレート樹脂、

(C) ゴム質重合体と、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル及びマレイミド系単量体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を構成成分として含む共重合体、

(D) 有機リン系難燃剤、

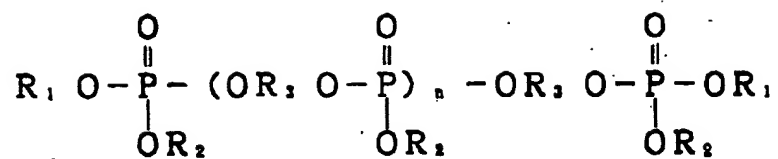
(E) フッ素系樹脂、

(F) ハロゲン非含有エポキシ化合物。

2. (B) ポリアルキレンテレフタレート樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

3. (B) ポリエチレンテレフタレート樹脂がゲルマニウム系化合物を重合触媒として得られたものである請求項 2 記載の難燃性樹脂組成物。

4. (D) 有機リン系難燃剤が下記一般式で表される縮合リン酸エステルである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の難燃性樹脂組成物。



(式中、 R_1 、 R_2 は1価の芳香族基又は脂肪族基、 R_3 は2価の芳香族基、 n は0～15)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L69/00, C08K5/521, 5/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08L69/00, C08K5/521, 5/15

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-192553, A (Bayer AG.), July 12, 1994 (12. 07. 94), Claim & EP, 594021, A2	1 - 4
A	JP, 2-92961, A (The Dow Chemical Co.), April 3, 1990 (03. 04. 90), Claim & EP, 360015, A1 & US, 4927870, A	1 - 4
A	JP, 4-36346, A (GE Plastics Japan Ltd.), February 6, 1992 (06. 02. 92), Claim (Family: none)	1 - 4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 3, 1996 (03. 09. 96)

Date of mailing of the international search report

September 10, 1996 (10. 09. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/01376

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl6 C08L69/00, C08K5/521, 5/15

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl6 C08L69/00, C08K5/521, 5/15

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-192553, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 12. 7月. 1994 (12. 07. 94) 特許請求の範囲 & EP, 594021, A2	1-4
A	JP, 2-92961, A (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー) 3. 4月. 1990 (03. 04. 90) 特許請求の範囲 & EP, 360015, A&US, 4927870, A	1-4
A	JP, 4-36346, A (日本ジーイープラスチック株式会社) 6. 2月. 1992 (06. 02. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 09. 96

国際調査報告の発送日

10.09.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

印

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

